

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤

Int. Cl.:

C 08 A 23/40

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 39 b4, 15/40

⑩

Offenlegungsschrift 2232710

⑪

Aktenzeichen: P 22 32 710.2

⑫

Anmeldetag: 4. Juli 1972

⑬

Offenlegungstag: 18. Januar 1973

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: 6. Juli 1971

⑯

Land: V. St. v. Amerika

⑰

Aktenzeichen: 160178

—

⑲ Bezeichnung: Emulsionspolymere des Acroleins und ihre Verwendung bei der Behandlung von Leder

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Hann, M., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Patentanwalt, 6300 Gießen

㉓

Als Erfinder benannt. Larsson, Bjorn Eric, Rushland; LeSota, Stanley, Horsham; Pa. (V. St. A.)

DT 2232710

Dr. Michael Hann
Patentanwalt
63 Giessen
Ludwigstrasse 67

3. Juli 1972
H / W (455)

Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa. 19105, USA

EMULSIONSPOLYMERE DES ACROLEINS UND IHRE VERWENDUNG
BEI DER BEHANDLUNG VON LEDER

Priorität 6. Juli 1971 / USA / Ser. No.

Die Erfindung betrifft neue Acroleinpolymere, diese Polymere enthaltende Zubereitungen für die Behandlung von Leder, Verfahren zur Behandlung von Leder und mit den Polymeren behandeltes Leder.

Das Zurichten von Leder besteht allgemein gesprochen darin, dass man auf das Leder eine Zurichtschicht oder in Aufeinanderfolge mehrere Zurichtschichten aufträgt. Die erste Zurichtschicht wird gewöhnlich als Grundierung bezeichnet. Sie hat die Aufgabe, einerseits ein gutes Haften zwischen den weiteren Zurichtschichten und dem Leder zu vermitteln, andererseits Mängel in der Lederoberfläche zu verdecken, auszufüllen oder zu verbergen. Die Grundschicht ist im allgemeinen pigmentiert und ziemlich flexibel. Die sie überdeckenden weiteren Zurichtschichten sind härter als sie und dienen zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit des Leders. Viele der gegenwärtig

für die Herstellung von Grundierungsmassen verwendeten Bindemittel auf Harzbasis sind mit bestimmten Mängeln behaftet. Wenn beispielsweise ein mit einer Grundierung versehenes Leder einer Bügel- oder Prägebehandlung unterworfen wird, kann es vorkommen, dass die Prägeplatte auf der Grundsicht festklebt. Wenn man, um die Ablösbarkeit der Platten zu verbessern, den für die Grundierung verwendeten Zubereitungen Wachse, Kasein oder analoge Stoffe zusetzt, wird andererseits in der Regel die Wasserfestigkeit der Grundsicht bedeutend herabgesetzt. Ferner mangelt es vielen der bekannten Grundierungsschichten an einer ausreichenden Lösungsmittelbeständigkeit. Aus den genannten Gründen wären Grundierungsmassen erwünscht, die eine gute Ablösbarkeit der Platten gewährleisten und eine gute Wasserfestigkeit, und eine verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit und Flexibilität haben. Es wurde gefunden, dass diese und weitere Eigenschaften Zubereitungen zu kommen, die bestimmte Polymere des Acroleins enthalten.

Nach der Erfindung erhält man ein Leder, von dem sich die Prägeplatte leichter ablöst und das in erhöhtem Maße wasserfest und beständig gegen Lösungsmittel ist, wenn man es mit einer Grundierungsmasse behandelt, die im wesentlichen eine wässrige Dispersion eines Emulsionspolymeren aus

- a) etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.%, bevorzugt etwa 1 bis etwa 4 Gew.% Acrolein;
- b) etwa 1 bis etwa 25 Gew.%, bevorzugt etwa 1 bis etwa 10 Gew.% einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure oder eines Gemisches aus α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren;

- c) 0 bis etwa 98,5 Gew.%, bevorzugt etwa 8,5 bis etwa 50 Gew.% eines (C_1-C_{24}) -Alkylesters der Methacrylsäure oder eines Gemisches von (C_1-C_{24}) -Alkylestern der Methacrylsäure und
- d) 0 bis etwa 98,5 Gew.%, bevorzugt etwa 20 bis etwa 90 Gew.% eines (C_1-C_8) -Alkylesters der Acrylsäure oder eines Gemisches aus (C_1-C_{24}) -Alkylestern der Acrylsäure

enthält.

Die Grundierungsmassen nach der Erfindung sind sowohl für Leder als auch für Lederersatz geeignet.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren geeignete α, β -äthylenisch ungesättigte Säuren sind beispielsweise die Acrylsäure, die Methacrylsäure, die Äthacrylsäure, die Itaconsäure, die Aconitsäure, die Crotonsäure, die Citraconsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die α -Chloracrylsäure, die Zimtsäure und die Mesaconsäure. Auch Gemische dieser Säuren können verwendet werden.

Als Beispiele von (C_1-C_{24}) -Alkylestern der Methacrylsäure, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren verwendet werden können, seien Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Amyl-methacrylat, Isoamylmethacrylat, tert.-Amyl-methacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Äthylbutylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Decylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Myristylmethacrylat, Cetyl-methacrylat und Stearyl-methacrylat genannt. Auch

209883/1083

Gemische dieser Ester können verwendet werden. Bevorzugt verwendet man zur Herstellung der Polymeren einen (C_1 - C_4)-Alkylester der Methacrylsäure oder ein Gemisch aus (C_1 - C_4)-Alkylestern der Methacrylsäure. Die Polymeren enthalten bevorzugt etwa 10 bis etwa 45 Gew.% Methacrylsäureestereinheiten.

Als Beispiele von (C_1 - C_8)-Alkylestern der Acrylsäure seien Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Iso-propylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, sek.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Amylacrylat, Isoamylacrylat, tert.-Amylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat genannt. Auch Gemische dieser Ester können verwendet werden. Bevorzugt verwendet man zur Herstellung der Polymeren einen (C_1 - C_4)-Alkylester der Acrylsäure oder ein Gemisch aus (C_1 - C_4)-Alkylestern der Acrylsäure. Die Polymeren enthalten bevorzugt etwa 40 - 88,5 Gew.% Acrylsäureestereinheiten.

Die Polymeren nach der Erfindung können auch Vinylmonomere, bevorzugt Acrylmonomere, enthalten. In der Regel jedoch sieht man von einem Zusatz dieser Art ab. Man kann die Polymeren nach der Erfindung auch mit Polymeren, die kein Acrolein enthalten, in den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen in einem solchen Verhältnis mischen, dass das Acrolein, auf die Gesamtmenge der in der Dispersion enthaltenen Feststoffe bezogen, etwa 1 bis etwa 5 Gew.% des Gemisches ausmacht.

Man kann die erfindungsgemäßen Polymeren nach den bekannten Emulsions-Polymerisationsverfahren herstellen. Die Emulgatoren oder Dispergiermittel, die zur Herstellung der Monomerenemulsionen vor der Polymerisation

209883/1083

verwendet oder Dispersionen des durch die Polymerisation erhaltenen Polymeren zugesetzt werden können, können anionisch, kationisch oder nicht-ionisch sein. Auch Gemische von je zwei dieser Emulgatoren oder Dispersionsmittel können verwendet werden.

Geeignete anionische Dispergiermittel sind die höheren Fettalkoholsulfate, beispielsweise das Natriumlaurylsulfat; Alkylarylsulfonate, beispielsweise Natrium- oder Kaliumisopropylbenzolsulfonate oder isopropyl-naphthalinsulfonate; Alkalosalze von höheren Alkylsulfosuccinaten, beispielsweise Natriumoctylsulfosuccinat, Natrium-N-methyl-N-palmitoyltaurat, Natrium-oleylisothionat; Alkalosalze von Alkylarylpolyäthoxyäthanolsulfaten oder -sulfonaten, beispielsweise Natrium-tert.-octylphenoxypolyäthoxyäthylsulfat mit 1 bis 5 Oxyäthylengruppen.

Geeignete kationische Dispergiermittel sind das Laurylpyridinchlorid, das Cetyltrimethylaminacetat, Alkyltrimethylbenzylammoniumchloride, in denen die Alkylgruppe 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, beispielsweise Octyl, Decyl, Dodecyl oder Octydecyl, und tert.-Octylphenoxyäthoxyäthoxydimethylbenzylammoniumchlorid.

Als nicht-ionische Dispergiermittel seien genannt: Alkylphenoxyäthoxyäthanole mit etwa 7 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen und 6 bis 60 oder mehr Oxyäthylengruppen, beispielsweise Heptylphenoxyäthoxyäthanole, Octylphenoxyäthoxyäthanole, Methyloctylphenoxyäthoxyäthanole, Nonylphenoxyäthoxyäthanole und Dodecylphenoxyäthoxyäthanole; Polyäthoxyäthanolabkömmlinge von Alkylphenolen mit Methylenbrücken; schwefelhaltige Mittel,

209883/1083

wie man sie beispielsweise erhält, wenn man 6 bis 60 Mol oder eine noch grössere Menge Äthylenoxid beispielsweise mit Nonyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, tert.-Dodecylmercaptan oder mit Alkylthiophenolen, deren Alkylgruppen 6 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, kondensiert; Äthylenoxidabkömmlinge langkettiger Carbonsäuren, beispielsweise der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und der Ölsäure, oder von Gemischen von Säuren, die im Tallöl gefunden werden und 6 bis 60 Oxäthylengruppen im Molekül enthalten; analoge Äthylenoxidkondensate von langkettigen Alkoholen, beispielsweise Octyl-, Decyl-, Lauryl- oder Cetylalkohol, und Äthylenoxidabkömmlingen langkettiger Carbonsäuren, beispielsweise der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und der Ölsäure, oder Gemischen von Säuren, die im Tallöl gefunden werden und 6 bis 60 Oxäthylengruppen im Molekül enthalten; analoge Äthylenoxidkondensate von langkettigen Alkoholen, beispielsweise Octyl-, Decyl-, Lauryl- oder Cetylalkohol, und Äthylenoxidabkömmlingen verätherter oder veresteter Polyhydroxyverbindungen mit einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette, beispielsweise Sorbitanmonostearat, die 6 bis 60 Oxäthylengruppen enthalten; Äthylenoxidkondensate langkettiger oder verzweigt-kettiger Amine, beispielsweise solche des Dodecylamins, Hexadecylamins und Octadecylamins, die 6 bis 60 Oxäthylengruppen enthalten, und Block-Copolymere aus Äthylenoxid und Propylenoxid, die auf ein hydrophobes Propylenoxidmolekül, mit diesem verbunden, ein hydrophiles Äthylenoxidmolekül oder mehrere solcher Moleküle enthalten.

Man kann die polymerisierbaren Emulsionen bei einer Temperatur von 0° bis etwa 100°C herstellen. Bevorzugt arbeitet man aber bei einer Temperatur, die zwischen diesen Werten liegt. Die Verwendung von Radikale bildenden peroxidischen Katalysatoren, im besonderen von Katalysatoren des Redoxsystems, wird empfohlen. Katalysatorsysteme dieser Art sind bekanntlich Kombinationen von Kaliumpersulfat und Natriummetabisulfat. Andere geeignete peroxidische Agenzien sind die "Persalze", wie die Alkali- und Ammoniumpersulfate und -perborate, Wasserstoffperoxid, organische Hydroperoxide, beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid, und Ester, wie das tert.-Butylperbenzoat. Andere Reduktionsmittel sind die wasserlöslichen Thiosulfate, Hydrosulfite, tertiären Amine, beispielsweise Triäthanolamin, Thioharnstoff und die Salze, beispielsweise die Sulfate, von Metallen, die in mehr als einer Wertigkeit vorhanden sein können, beispielsweise Kobalt, Eisen, Nickel und Kupfer. Das zweckmäßigste Verfahren zur Herstellung der Copolymeren-Dispersionen besteht darin, dass man eine wässrige Suspension oder Emulsion des Gemisches aus den copolymerisierbaren Monomeren und dem Redoxkatalysator ohne ein Erwärmen von außen, d.h. bei Raumtemperatur, röhrt. Die Menge des Katalysators kann schwanken. Um eine gute Wirkung zu erzielen, empfiehlt es sich, den peroxidischen Katalysator, auf das Gewicht der Monomeren bezogen, in einer Menge von 0,01 bis 3,0 % zu verwenden. Eine gleiche oder geringere Menge empfiehlt sich auch für das Reduktionsmittel. Auf diese Weise kann man Dispersionen

209883/1083

herstellen, die, auf das Gewicht der Zubereitung bezogen, zwischen 1 % und 60 % oder mehr des harzartigen Copolymeren enthalten. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit und bevorzugt stellt man für den praktischen Gebrauch Dispersionen mit etwa 30 bis 50 % Harzfeststoffen her.

Man kann das Molekulargewicht des bei der Emulsionspolymerisation erhaltenen Polymeren gewünschtenfalls durch die Verwendung eines Kettenübertragungsmittels moderieren. Als Kettenübertragungsmittel sind langkettige Alkylmercaptane, beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan; Alkohole, beispielsweise Isopropanol, Isobutanol, Laurylalkohol oder tert.-Octylalkohol, sowie CCl_4 , C_2Cl_4 und $CBrCl_3$ geeignet. Im allgemeinen setzt man ein Kettenübertragungsmittel, auf das Gewicht der Monomeren bezogen, in einer Menge von 0 bis etwa 3 Gew.% zu.

Es ist zweckmäßig, der wässrigen Dispersion in einer Menge von etwa 10 bis 150 Gew.% des Polymeren ein Pigment zuzusetzen. Hierzu stellt man aus dem Pigment mit Hilfe eines nicht-ionischen oder anionischen Dispergiermittels oder eines Gemisches aus je einem Dispergiermittel der genannten Art in Wasser eine etwa 10 bis 70 %ige Dispersion her. Man kann hierfür ein Dispergiermittel der oben genannten Art verwenden. Ferner kann man zum Verdicken und/oder Stabilisieren der Suspension und um zu verhindern, dass das Pigment sich abscheidet, in kleiner Menge ein Schutzkolloid zusetzen. Als Beispiele solcher Schutzkolloide seien Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Polyvinylalkohol, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumalginat, die Ammonium-

oder Alkalosalze von Homopolymeren und Copolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, beispielsweise Ammoniumpolyacrylat, sowie die Ammoniumsalze von Copolymeren des Styrols und der Maleinsäure und Natriummethacrylat genannt.

Die wässrige Dispersion des Polymeren oder Copolymeren, der ein Pigment in dispergierter oder suspendierter Form beigemischt sein kann, kann bei einer auf dem Polymeren und gegebenenfalls auf dem Pigment basierenden Feststoffkonzentration von 10 bis 50 % auf das Leder oder den Lederersatz aufgetragen werden. Sie kann auf bekannte Weise, beispielsweise durch Bürstenauftrag, durch Plüschauftrag, durch Eintauchen oder durch Aufspritzen auf ihr Substrat aufgebracht werden. Die Menge der auf das Substrat aufzutragenden Copolymeren wird weitgehend von der Art des Leders und der gewünschten endgültigen Zurichtung bestimmt. In den meisten Fällen trägt man das Polymere in einer Menge von 0,24 bis 6,8 kg, bevorzugt in einer Menge von etwa 0,48 bis 2,44 kg auf 100 m² (0,5 bis 15 pounds, bevorzugt 1 bis 5 pounds pro 1000 square foot) auf das Leder auf.

In einer Reihe von Fällen kann ein Leder schon nach einer einmaligen Beschichtung mit der pigmentierten oder unpigmentierten wässrigen Dispersion eines der erfindungsgemäßen Polymeren für seinen endgültigen Zweck verwendet werden, beispielsweise wenn es darum geht, die Lederoberfläche wasserabstoßend zu machen, und das in Form der wässrigen Dispersion aufgetragene Polymere stark hydrophob ist.

209883/1083

Jedoch trägt man, da die Grundierungsschicht in der Regel sehr flexibel ist, auf diese häufig eine weitere Zurichtschicht oder mehrere solcher Zurichtschichten auf, die härter als die Grundierungsschicht sind und dem Leder eine höhere Verschleißfestigkeit geben als die Grundierungsschicht allein sie bieten kann. Nach dem Aufbringen der Grundierungsschicht oder der Grundierungsschichten trägt man auf diese nach Wunsch eine Bügelappretur, häufig eine Schicht aus einem plastifizierten Nitrocelluloselack oder einer Lackemulsion, die beide ein Pigment, ein Harz oder einen Farbstoff enthalten können, und auf diese eine Schlußappretur, ebenfalls eine Schicht aus einem Nitrocelluloselack oder einer Lackemulsion, die beide ein Pigment, ein Harz oder einen Farbstoff enthalten können, auf. Für die Zurichtschichten und die Schlußappretur kann man mit Vorteil auch andere zähe Filmformer verwenden, beispielsweise Polyvinylverbindungen, Celluloseacetobutyrate, Celluloseacetopropionate und andere cellulosische Filmbildner, sowie Polyurethane. Man kann darüber hinaus alle geeigneten Lackzubereitungen verwenden, beispielsweise solche, die als Filmbildner ein Additionspolymeres auf Vinyl-, Acryl- oder einer verwandten Basis, ein Cellulosederivat, beispielsweise Nitrocellulose, oder Celluloseester organischer Säuren, beispielsweise Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrat enthalten. Man kann sowohl Lacke in Lösungsmitteln (solvent-cuttable) wie reaktive in Lösungsmitteln angewendete (solvent-borne) Mehrkomponentensysteme, beispielsweise Polyurethane, und in Wasser oder Lösungsmitteln lösliche Lack-in-Wasser-Emulsionen (water-or solvent-

reducible lacquer-water emulsions) verwenden. Wenn der Filmbildner selbst nicht ausreichend flexibel ist, kann den Lacken ein Weichmacher zugesetzt werden. Wenn auf den aus der wässrigen Dispersion des erfindungsgemäßen Polymeren hergestellten Überzug als Schlußappretur nur eine Lackschicht aufgetragen wird, so kann diese klar oder durch einen Füllstoff oder ein sonstiges geeignetes Mittel, beispielsweise ein wasserunlösliches, seifenartiges Aluminiumstearat oder Kieselerde, mattiert oder durch ein weißes oder ein geeignet gefärbtes Pigment gefärbt sein. Bevorzugt trägt man auf den aus der wässrigen Dispersion hergestellten Überzug mindestens zwei Lackschichten auf. Wenn man zwei Lackschichten aufträgt, setzt man der ersten bevorzugt ein Pigment zu, um die Farbe und die Deckkraft des gegebenenfalls in dem aus der wässrigen Dispersion aufgetragenen Überzug enthaltenen Pigments zu verstärken, während man der zweiten Lackschicht die zweckbestimmte Klarheit oder Mattheit gibt.

Jeder Überzug muss zuerst getrocknet werden, bevor auf ihn ein weiterer Überzug aufgetragen wird. Man kann die Überzüge entweder in der umgebenden Atmosphäre bei normaler Raumtemperatur oder bei leicht erhöhten, jedoch 50°C nicht übersteigenden Temperaturen trocknen.

Man kann das Leder nach dem Trocknen des aus der wässrigen Dispersion aufgetragenen Überzugs, jedoch vor dem Auftragen der nachfolgenden Lacküberzüge bügeln oder prägen. Man kann das Prägen auch nach dem Auftragen weiterer Überzüge, zweckmäßig jedoch vor dem Auftragen des letzten Überzugs vornehmen. Unter allen Umständen muss das beschichtete Leder sich beim Prägen

209883/1083

im trockenen Zustand befinden. Durch das Bügeln oder Prägen wird das Leder, das hierbei unter einem Druck von bis zu 42 Tonnen / cm^2 (300 tons per square inch) und mehr auf eine Temperatur bis zu 107° C erhitzt wird, geglättet oder mit einem Muster, beispielsweise einem künstlichen oder einem natürlichen, d.h. tierischen Narben versehen. Man bügelt oder prägt das Leder häufig schon nach dem Auftragen der Grundierungsschicht und lässt seine glatte oder strukturierte Fläche nach dem Auftragen der Bügelappretur dann unverändert. Die angewandte Arbeitsweise und die Folge der Arbeitsgänge sind in weiten Grenzen veränderbar.

Als Pigmente, die den Dispersionen der erfindungsgemäßen Polymeren zugesetzt werden können, sind beispielsweise Ruß, rotes Eisenoxid, Chromgrün, Molybdatchromorange, Phthalo-cyanine, beispielsweise Kupferphthalocyanin, Titandioxid, Lithopone, Chromgelb, Ultramarinblau, rotes Cadmium, gelbes Cadmium, organische Pigmente und lösliche organische Farbstoffe verwendbar.

Die für die Grundierung des Leders bestimmten Zubereitungen nach der Erfindung können auch Ammoniak oder ein organisches polyprimäres Amin, beispielsweise 1,2-Äthylendiamin; Polyalkylenamine, beispielsweise Diäthylentriamin, Triäthylentetramin und 1,6-Hexamethylendiamin; Hydrazin und 1,8-Diamino-p-methan enthalten. Die Konzentration des Ammoniaks oder des Amins in den Zubereitungen hängt von dem gewünschten Grad der Vernetzung ab. Man kann praktisch bei jedem Verhältnis von Aldehyd zu Amin in den Zubereitungen Leder erhalten, die sowohl in ihrem Gebrauchsverhalten als auch in ihrem Aussehen befriedigen. Im allgemeinen stehen die primären Aminogruppen

209883/1083

und die Aldehydgruppen in den Zubereitungen zueinander in einem Verhältnis von etwa 0 bis 10:1, bevorzugt von etwa 1:2 bis etwa 2:1. Ein flüchtiges Amin, beispielsweise Ammoniak, kann im Überschuß, sogar in einem sehr großen Überschuß, verwendet werden, weil sich der Überschuß während des Trocknens verflüchtigt.

Die für die Herstellung der Grundierungsschicht bestimmten Zubereitungen nach der Erfindung können, mit oder ohne Aminzusatz, dadurch gehärtet werden, dass man bei Raumtemperatur oder durch vorsichtiges Erwärmen auf etwa 80° C trocknet. Eine bevorzugte Arbeitsweise beim Trocknen besteht darin, dass man das behandelte Leder zunächst etwa 1 Stunde in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 45° bis 60° hält und es dann über Nacht bei Raumtemperatur trocknet. Obwohl ein weniger starkes Trocknen des Leders nach jeder der aufeinander folgenden Beschichtungen mit der Zubereitung nach der Erfindung seinen Zweck erfüllt, ist es zweckmäßig, nach dem Aufbringen der letzten Grundierungsschicht, d. h. vor dem Bügeln, gründlicher zu trocknen, um ein gutes Ablösen der Platte zu gewährleisten.

Da viele der üblicherweise in Grundierungsmassen verwendeten Pigmente und sonstigen Hilfsstoffe bei einem niedrigen pH-Wert nicht stabil sind, formuliert man die Zubereitungen nach der Erfindung im allgemeinen bei einem pH-Wert von etwa 7 bis 10, vorzugsweise bei einem pH-Wert von etwa 9 bis 10. Man kann die Polymeren nach der Erfindung in wässriger Dispersion dadurch neutralisieren, dass man ihnen Ammoniak oder ein anderes geeignetes organisches Amin, beispielsweise Dimethylaminoäthanol oder Triäthylamin zusetzt.

Man kann den Grundierungsmassen nach der Erfindung neben einem Pigment jedes andere für die Behandlung von Leder bekannte und allgemein verwendete Mittel, wie Antischäummittel, Plattentrennmittel, Füllstoffe, Mattierungsmittel, Verlaufmittel, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Antiozodantien u.a. zusetzen.

Die Grundierungsmassen nach der Erfindung haben, wenn sie Pigmente und andere Hilfsstoffe sowie einen Vernetzer auf Aminbasis enthalten, gute Haltbarkeit. Es ist im allgemeinen zweckmäßig, die Massen nach ihrer Zubereitung mindestens etwa eine halbe Stunde bis zwei Stunden stehen zu lassen, bevor man sie auf das Leder oder den Lederersatz aufträgt. Man kann die Massen noch mehrere Tage nach ihrer Zubereitung verwenden.

Die aus den erfindungsgemäßen Polymeren hergestellten Grundierungsmassen besitzen gegenüber den für die Behandlung von Leder und Lederersatz bisher bekannten Grundierungsmassen eine Reihe von Vorteilen. Zunächst lassen sich die Polymeren nach der Erfindung bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen härten. Diese Eigenschaft der Polymeren ist deshalb von entscheidender Wichtigkeit, weil Leder sehr temperaturempfindlich ist und geschädigt oder verdorben werden kann, wenn man es längere Zeit hohen Temperaturen aussetzt. Ferner kann man die Polymeren bei einem verhältnismäßig hohen pH-Wert formulieren, bei dem die in der Zubereitung verwendeten Pigmente und sonstigen Hilfsstoffe stabil sind.

Ein weiterer Vorteil der Zubereitungen nach der Erfindung beruht darin, dass in ihnen die Aldehyd- und die Säurefunktionalität kombiniert sind, ohne dass es entgegen der Erwartung

209883/1083

zu einer Reaktion zwischen diesen beiden Gruppen kommt. In den Zubereitungen nach der Erfindung verbinden sich daher die Eigenschaften der Säurefunktionalität, beispielsweise die Verbesserung der mechanischen Stabilität und die Verbesserung der Pigmentverteilbarkeit.

Auch das mit den Zubereitungen nach der Erfindung beschichtete Leder zeigt verbesserte Eigenschaften. Genannt seien die gute Ablösbarkeit der Bügelplatte ohne die Zuhilfenahme von Wachsen, Kasein und anderen Stoffen, die die Wasserbeständigkeit des Leders beeinträchtigen können; die Fähigkeit, das Heißbügeln auszuhalten, eine Eigenschaft, deren die meisten thermoplastischen Grundierungsmassen ermangeln; eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit auch in Gegenwart von kaseinhaltigen Pigmenten; eine gute Bally-Flexibilität, d.h. eine hohe Festigkeit des Leders und der Schlußappretur unter dauerndem Biegen und eine vorteilhafte Ausgewogenheit der physikalischen Eigenschaften im Verhältnis zum Aussehen des Leders. Viele der bekannten und bisher verwendeten Grundierungsschichten sind thermoplastisch und daher gegenüber organischen Lösungsmitteln wenig beständig. Es kann daher auf eine Grundsicht eine schädigende Wirkung haben, wenn man auf sie eine Schlußappretur in einem Lösungsmittel direkt aufträgt. Dagegen sind die Grundierungsmassen nach der Erfindung, besonders die, die Ammoniak oder ein primäres Amin enthalten, gegen Lösungsmittel sehr beständig. Sie lassen sich daher in ausgezeichneter Weise in Verbindung mit Schlußappreturen verwenden, die in Lösungsmitteln gelöst angewendet werden, beispielsweise reaktive Polyurethansysteme.

Man kann die Polymeren nach der Erfindung auch für die Herstellung von Filmen, zum Beschichten von Papier, Textilien, Holz, Kunststoffen, Metall und anderen Materialien sowie für die Herstellung von Bindemitteln für Faservliese und von Klebstoffen verwenden.

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile und Prozente Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in ° C angegeben.

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die charakteristische Herstellung eines erfindungsgemäßen Polymeren nach einem Verfahren, bei dem man die Monomeren graduell zusetzt und im Rückfluß arbeitet.

Man stellt zunächst aus

363,9 ml	Wasser,
8,1 g	Natriumdodecylbenzolsulfonat,
693,0 g	Äthylacrylat,
153,0 g	Methylmethacrylat,
18,0 g	Acrylsäure und
36,0 g	Acrolein

eine Monomerenemulsion her. In einem 2 Liter fassenden und mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Kühler und einer Öffnung für den Einlaß von Stickstoff versehenen Dreihalskolben gibt man 944,0 ml Wasser, 64,0 g der oben beschriebenen Monomerenemulsion und 0,9 g Natriumdodecylbenzolsulfonat, spült den Kolben mit Stickstoff, erwärmt auf etwa 80° C und setzt 2,7 g Natriumpersulfat zu. Nach 10 Minuten

beginnt man, den Rest der Monomerenemulsion bei einer Temperatur von etwa 80 bis 85° C allmählich zuzusetzen. Die Zusage der Emulsion ist nach 90 Minuten beendet. Man hält das Gemisch dann noch 30 Minuten bei 80 bis 85° C, kühlt es danach auf 30° C ab und trennt daraus die Emulsion ab, indem man es durch ein Seihtuch filtriert.

Beispiel 2

Man erhält ähnliche Polymere, wenn man die Polymerisation in bekannter Weise mit Redoxkatalysatoren durchführt.

Beispiel 3

Man stellt nach Beispiel 1 oder 2 Polymerendispersionen aus den im folgenden unter Angabe des Gewichtsverhältnisses genannten Monomeren her.

- a) Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Acrylsäure, Acrolein (15:80:4:1);
- b) Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein (16:80:1:3)
- c) Methylmethacrylat, Methylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein (15:81:2:2)
- d) Äthylmethacrylat, Äthylacrylat, Acrylsäure, Acrolein (21:71:3:5)
- e) Äthylmethacrylat, Äthylacrylat, Itakonsäure, Acrolein (22:73:1:4)
- f) Methylmethacrylat, Methylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein (22:73:1:4)
- g) Butylmethacrylat, Äthylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein (24:72:2:2)
- h) Isobutylmethacrylat, Methylacrylat, Acrylsäure, Acrolein (20:77:1:2)
- i) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein (15:72:10:3)

209883 / 1083

BAD ORIGINAL

- j) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(20:72:5:3)
- k) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(30:67:1:2)
- l) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(29:67:1:3)
- m) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(39:57:1:3)
- n) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(36:60:1:3)
- o) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(42:54:2:2)
- p) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(40:57:1:2)
- q) Methylmethacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(40:57:1:2)
- r) Methylmethacrylat, Isobutylacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(36:51:8:5)
- s) Methylmethacrylat, Isobutylacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(36:60:1:3)
- t) Äthylmethacrylat, Isobutylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(55:43:1,5:0,5)
- u) Butylmethacrylat, Butylacrylat, Itakonsäure, Acrolein
(60:30:6:4)
- v) Methylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(50:40:8:2)
- w) Laurylmethacrylat, Methylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(15:76:5:4)
- x) Stearylmethacrylat, Äthylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(30:64:3:3)

- y) Stearylmethacrylat, Butylacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(46:52:1:1)
- z) Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(14:63:20:3)
- aa) Butylmethacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(98:1:1)
- bb) Laurylmethacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(92:5:3)
- cc) Äthylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(94:3:3)
- dd) Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(96:1:3)
- ee) Butylacrylat, Methacrylsäure, Acrolein
(95:1:4)
- ff) 2-Äthylhexylacrylat, Acrylsäure, Acrolein
(95:1:4)
- gg) 2-Äthylhexylacrylat, Maleinsäure, Acrolein
(95:2:3)

Beispiel 4

Grundierungsmassen nach der Erfindung

Im allgemeinen sind ein Pigment, ein Bindemittel und Wasser die Hauptbestandteile einer Grundierungsmasse. Wahlweise und nach Wunsch können Wachse, Verlaufmittel, Mattierungsmittel und andere Stoffe zugesetzt sein. Für Grundierungsmittel, die ein Polymerisat nach der Erfindung enthalten, sind die beiden folgenden Rezepturen charakteristisch.

Eingang am 1.9.72
2232710

- 20 -

Bestandteile	Rezeptur I	Rezeptur II
Wasser	32,9 Teile	34,8 Teile
Verlaufmittel (20% Feststoffe enthaltende Lösung)	3,0 Teile	3,4 Teile
Mittel zur Verbesserung der Ab- lösbarkeit der Prägeplatte (15% Feststoffe enthaltende Lösung) (nach Wunsch)	6,2 Teile	6,7 Teile
nicht-filmbildende Mattierungs- mittel (16% Feststoffe enthal- tende Dispersion)	7,0 Teile	-
Rußpigment (13% Feststoffe enthaltende Dispersion)	26,0 Teile	28,7 Teile
28%iges wässriges Ammoniak	0,2 Teile	0,2 Teile
Diäthylentriamin (nach Wunsch)	0,2 Teile	0,2 Teile

Diese Stoffe können in wechselnder Folge gemischt werden.

Mischanweisungen können beispielsweise dem von der Rohm and Haas Company in Philadelphia 1969 unter dem Titel "Leather Finisher's Troubleshooting Manual" herausgegebenen Ratgeber entnommen werden. Das Diäthylentriamin oder ein anderes vernetzendes Amin setzt man dem Gemisch zu, nachdem man dessen pH-Wert auf etwa 9 bis 10 eingestellt hat.

Beispiel 5

Folge der Arbeitsgänge bei der Zurichtung des Leders oder Lederersatzes

Für die Zurichtung eines Leders oder Lederersatzes mit Gründierungsmassen, die Polymere nach der Erfindung enthalten, ist die nachstehend beschriebene Verfahrensfolge charakteristisch:

BAD ORIGINAL

209883/1083

- 1) Aufplüschen der ersten Grundierungsschicht;
- 2) Trocknen: entweder 15 Minuten bei einer Temperatur von 40,6 bis 60°C im Ofen oder eine Stunde bei Raumtemperatur an der Luft;
- 3) Aufplüschen der zweiten Grundierungsschicht;
- 4) Trocknen wie in Stufe 2;
- 5) Aufplüschen der dritten Grundierungsschicht;
- 6) Zum Trocknen über Nacht an der Luft stehen lassen;
((4) und (5) nach Wunsch)
- 7) Bügeln oder Prägen mit der Sandstrahlplatte (3 Sekunden bei 76,7 - 87,8°C unter einem Druck von 3 to);
- 8) Aufsprühen einer Deckschicht (Bügelschicht) aus einer mit Wasser versetzten Lackemulsion nach der folgenden charakteristischen Rezeptur:
62,5 Teile eines klaren, mit einem Weichmacher versetzten Celluloselacks (13,5% Feststoffe enthaltende Emulsion)
18,5 Teile Wasser
4,9 Teile eines Mattierungsmittels (16% Feststoffe enthaltende Dispersion)
4,5 Teile Rußpigment (4% Feststoffe enthaltende Dispersion)
7,1 Teile eines Bindemittels auf Harzbasis (35% Feststoffe enthaltende wässrige Dispersion) (Zusatz nach Wunsch)
2,6 Teile eines Bindemittels auf Harzbasis (42% Feststoffe enthaltende nicht-wässrige Emulsion) (Zusatz nach Wunsch);
- 9) Trocknen: 30 Minuten bei 48,9°C;

BAD ORIGINAL

209883/1083

- 10) Bügeln oder Prägen wie unter 7);
- 11) Aufsprühen eines Schlußlackes nach der folgenden charakteristischen Rezeptur:
32,5 Teile eines weichmacherhaltigen Nitrocelluloselacks,
42,2 Teile eines Verdünnungsmittels,
10,0 Teile Rußpigment (4% Feststoffe enthaltende Dispersion) und
10,3 Teile eines Mattierungsmittels (16% Feststoffe enthaltende Dispersion).

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt die verbesserten Eigenschaften eines Leders, das mit einer Grundierungsschicht nach der Erfindung behandelt worden ist. Das Leder wird auf folgende Eigenschaften geprüft:

1. Wasserfestigkeit

Man legt das Leder 30 Minuten in Leitungswasser und unterzieht es dann in einem "Multech" Reibechtheitsprüfer (beziehbar von der Milwaukee School of Engineering in Milwaukee, Wisconsin) einem Reibtest. Hierbei wird der Prozentanteil der beschädigten Überzugsfläche in Beziehung zu der Anzahl der mit einem 1,8 kg (4 pound) Gewicht ausgeführten Reibungszyklen bestimmt. Man prüft grundiertes Leder nach der 7. Stufe und mit einem Schlußstrich versehenes Leder nach der 11. Stufe der in Beispiel 5 beschriebenen Bearbeitungsfolge. Man kann die Reibechtheit des behandelten Leders auch auf die Weise prüfen, dass man es von Hand mit einem feuchten Tuch reibt.

2. Beständigkeit gegen Lösungsmittel

Man arbeitet mit einer Vorrichtung und nach einem Verfahren, die in ihren wesentlichen Merkmalen in einem "Methods for the Determination of Fastness to Rubbing of Light Leather Wetted from the Back with Organic Solvents" betitelten Test SFL-6 in der Zeitschrift "Official Methods of Analysis" (1965) der Society of Leather Trades Chemists beschrieben sind. Man registriert die Anzahl der Zyklen, die zu einer deutlich erkennbaren Beschädigung des Überzuges führen.

3. Ablösbarkeit der Platte

Man stellt fest, mit welcher Stärke ein nach der Erfindung grundiertes Leder auf der Platte der Presse haftet, in der es gebügelt oder geprägt wird. Verwendet wird eine Watson-Stillman-Presse mit einer Stempellänge von 28 cm. Man arbeitet bei einer Temperatur von 76,7 bis 87,8°C unter einem Druck von 30 to.

Geprüft werden bei diesen Versuchen zwei Lederproben, die mit einer ein Polymerisat nach der Erfindung und in einem Fall ein Amin und im anderen Fall zwei Amine enthaltenden Grundierungsmasse behandelt worden sind, und zwei Lederproben, die mit einer ein acroleinfreies Polymerisat und wiederum in einem Fall ein Amin und im anderen Fall zwei Amine enthaltenden Grundierungsmasse behandelt worden sind. Die in den Grundierungsmassen verwendeten Polymere bestehen aus

- A) einem Gemisch aus 81Gew% Äthylacrylat, 16 Gew% Methylmethacrylat, 1 Gew% Acrylsäure und 2 Gew% Acrclein;
- B) einem Gemisch aus 81 Gew% Äthylacrylat, 18 Gew% Methylmethacrylat und 1 Gew% Acrylsäure.

20983 / 1093

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

TABELLE

Poly- merisat.	Amine	Wasserfestigkeit (beschädigte Überzugsfläche)	Beständigkeit gegen Lösungs- mittel (Anzahl der Zyklen, bei der eine Beschä- digung des Über- zugs erkennbar wird)
A	NH ₃	65% (775 Zyklen)	32
A	NH ₃ + Diäthylen- triamin	8% (775 Zyklen)	128
B	NH ₃	77% (775 Zyklen)	4
B	NH ₃ + Diäthylen- triamin	50% (375 Zyklen)	-

Ferner prüft man Lederproben, die mit Grundierungsmassen be-
schichtet sind, bei deren Herstellung die Polymeren b, i, j,
k, m, p, dd und ee verwendet wurden, auf ihre Lösungsmittel-
beständigkeit und Ablösbarkeit von der Bügel- oder Präge-
platte. Die Versuche ergeben für die Proben eine gute Lösungs-
mittelbeständigkeit und eine verbesserte Ablösbarkeit. Im
Vergleich hierzu zeigen Lederproben, die mit Grundierungsmassen
behandelt worden sind, deren Polymerenkomponente bei sonst
gleicher Zusammensetzung wie die vorgenannten Polymeren kein
Acrolein enthält, nur geringe Lösungsmittelbeständigkeit und
ein unbefriedigendes Ablösevermögen.

In gleicher Weise wie die Eigenschaften des Leders werden
durch die Verwendung der Grundierungsmassen nach der Erfindung
auch die Eigenschaften von Lederersatz, beispielsweise des als
"CORFAM" im Handel befindlichen Lederersatzes, verbessert.

209883/1083

Patentansprüche:

1. Emulsionspolymerisat, gekennzeichnet durch einen Gehalt von
 - a) etwa 0,5 bis etwa 5 Gew% Acrolein,
 - b) etwa 1 bis etwa 25 Gew% einer α , β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure oder eines Gemisches aus α , β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
 - c) bis zu etwa 98,5 Gew% eines (C₁ - C₂₄) - Alkylesters der Methacrylsäure oder eines Gemisches von (C₁ - C₂₄) - Alkylestern der Methacrylsäure und
 - d) bis zu etwa 98,5 Gew% eines (C₁ - C₈) - Alkylesters der Acrylsäure oder eines Gemisches von (C₁ - C₈) - Alkylestern der Acrylsäure.
2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es c) in einer Menge von etwa 8,5 bis etwa 50 Gew% enthält.
3. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es d) in einer Menge von etwa 20 bis etwa 90 Gew% enthält.
4. Polymerisat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es e) in einer Menge von etwa 8,5 bis etwa 50 Gew% enthält.
5. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester (C₁ - C₄) - Alkylester sind.
6. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigte Carbonsäure Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.
7. Wässrige Dispersion eines Emulsionspolymerisats nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

209883/1083

8. Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Polymerisat in einer Menge von etwa 30 bis etwa 50% ihres Gewichtes enthält.
9. Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Ammoniak oder ein organisches Amin mit mehreren primären Aminogruppen enthält.
10. Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Aminogruppen und die Aldehydgruppen in einem Verhältnis von etwa 1:2 bis etwa 2:1 enthält.
11. Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein Pigment enthält.
12. Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Polymerisats als Säure Acrylsäure oder Methacrylsäure und als Ester ($C_1 - C_4$) - Alkylester verwendet werden.
13. Verwendung der wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 7 bis 12 zum Behandeln von Leder oder Lederersatz.

209883/1083

THIS PAGE BLANK (USPTO)